

## PHTHALOCYANINE POLYMER AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP3081304  
Publication date: 1991-04-05  
Inventor(s): NICHOGI KATSUHIRO; others: 04  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent:  JP3081304  
Application Number: JP19890218814 19890825  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F22/22; C08F20/34; C08F30/04; H01B1/12  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

PURPOSE:To reduce the variation in the properties and improve the functional properties and electrical conductivity by polymerizing a monomer contg. phthalocyanine deriv. residues and a C-C double bond.  
CONSTITUTION:A monomer such as a fumarate ester of formula I (wherein Pc is a phthalocyanine residue) having phthalocyanine deriv. residues and a C-C double bond is polymerized to give a phthalocyanine polymer of formula II wherein the main chain comprises C-C bonds and phthalocyanine deriv. residues and contained as side chains syndiotactically configurated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-81304

⑬ Int. Cl.

C 08 F 22/22  
20/34  
30/04

識別記号

MMQ  
MNT

府内整理番号

8620-4 J  
8620-4 J \*

⑭ 公開 平成3年(1991)4月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フタロシアニンポリマーおよびその製造方法

⑯ 特願 平1-218814

⑰ 出願 平1(1989)8月25日

⑱ 発明者 二挺木 克洋 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑲ 発明者 萩谷 克則 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑳ 発明者 田尾本 昭 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

㉑ 発明者 斎藤 幸廣 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

㉒ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉓ 代理人 弁理士 萩野 重孝 外1名

最終頁に続く

## 明細書

(Pcはフタロシアニン基を表す)

## 1. 発明の名称

フタロシアニンポリマーおよびその製造方法

請求項2記載のフタロシアニンポリマーの製造方法。

## 2. 特許請求の範囲

## 3. 発明の詳細な説明

(1) 主鎖が炭素-炭素の結合よりなり、側鎖にシンジオタクティック配置でフタロシアニン誘導体の置換基を有するフタロシアニンポリマー。

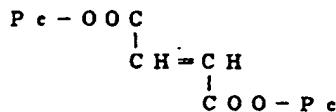
## 産業上の利用分野

(2) フタロシアニン誘導体の置換基を有するとともに重合性の炭素-炭素不飽和結合を有するモノマーを重合することにより請求項1記載のフタロシアニンポリマーを得るフタロシアニンポリマーの製造方法。

この発明は、電子産業等の分野において機能性有機材料として用いられるフタロシアニンポリマーおよびその製造方法に関する。

(3) フタロシアニン誘導体の置換基を有するとともに重合性の炭素-炭素不飽和結合を有するモノマーが下記式で表されるフマル酸エステルである。

## 従来の技術



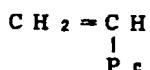
フタロシアニンは、物理的、化学的に非常に安定な物質であり、光機能性、電気機能性に優れていて、最近、その機能を応用するための研究が盛んに行われている。この場合、構成分子の配向状態が大変に重要である。例えば、フタロシアニンの導電性についてみてみると、通常の $\alpha$ 型結晶あるいは $\beta$ 型結晶においては、フタロシアニン環のπ軌道の重なり合いが小さいため、せいぜい $10^{-10}$  S/cm程度の導電率でしかない。しかし、フタロシアニンの中心金属をドナー性分子や酸素原子等で架橋した一次元構造をとるフタロシアニン

ポリマーにおいては、π軌道の重なりが大きいために伝導バンド幅が広がり、その結果、 $10^{-6}$  S/cm程度の半導電性を有するようになる。ただ、この一次元構造をとるフタロシアニンポリマーは、製造が困難である等のことから、実用性に乏しい。

#### 発明が解決しようとする課題

一方、側鎖にフタロシアニン誘導体の置換基を有するフタロシアニンポリマーが提案されているが、このものは、いまだ十分な機能性をもつには到っていない。これは、ポリマー内においてフタロシアニン誘導体の置換基の配分が十分に制御されておらず不規則でランダムな状態となっているからである。特に、導電率に関しては、伝導バンドの形成がπ軌道の重なりによるものであるため、フタロシアニン誘導体の置換基の配置状態の影響が顕著である。フタロシアニン誘導体の置換基同士の配置が十分に制御されていない場合、性能のバラツキも大きい。

この発明は、上記の事情に鑑み、十分な機能性が備わるとともに、性能のバラツキの少ないフタ



(Pcはフタロシアニン基を表す)

上記のビニルモノマーの他、下記のモノマーを重合させるようにしてもよい。

$\text{C H}_2 = \text{C H C O O - P c}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H C O}$   
 $\text{N H} = \text{P c}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H O C O - P c}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H O - P c}$ 等。これらのビニルモノマーを重合させてなるポリマーにおいても、前記と同様のシンジオタクティック構造となっていることが必須である。

この時、フタロシアニン間の間隔はビニル主鎖間隔に支配される。簡単のために炭素鎖が直線的であるとして算出すると、その間隔は $1.5 \times 4 = 6 \text{ \AA}$ 強と考えられ、π軌道の重なりが余り大きくなく、導電率はそれほど高くななければ、フタロシアニンが規則正しく配列しているため、比較的孤立したフタロシアニンの機能、例えば、高度な光機能をもたらせることができる。

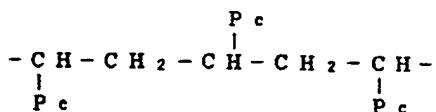
請求項1記載のフタロシアニンポリマーを得る

ロシアニンポリマーおよびその製造方法を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

前記課題を解決するため、請求項1記載のフタロシアニンポリマーは、主鎖が炭素-炭素の結合より成り、側鎖にシンジオタクティック配置でフタロシアニン誘導体の置換基を有するという構成をとっている。

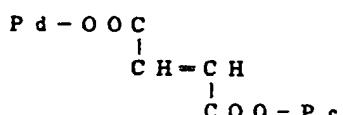
具体的には、以下のような構成のものが例示されるが、勿論、これに限らない。



(Pcはフタロシアニン基を表す)

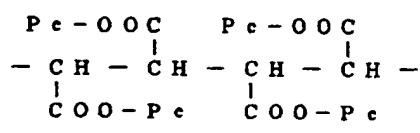
請求項1記載のフタロシアニンポリマーを得るには、例えば、請求項2記載の製造方法のように、フタロシアニン誘導体の置換基を有するとともに重合性の炭素-炭素不飽和結合を有するモノマー、例えば、下記式で表される、フタロシアニン基を含むビニルモノマーを重合すればよい。

には、請求項3記載の製造方法のように、フタロシアニン誘導体の置換基を有するとともに重合性の炭素-炭素不飽和結合を有する下記式で表されるフマル酸エステル



(Pcはフタロシアニンを表す)

を重合させることによってもよい。得られたフタロシアニンポリマーは、下記式で表され、十分に高い導電率を有する。

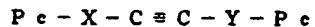


(Pcはフタロシアニンを表す)

この場合、フタロシアニン間の間隔は $1.5 \times 2 = 3 \text{ \AA}$ 程度となり、酸素架橋型シリコンフタロシアニンの値 $3.3 \text{ \AA}$ に近い値となり、ポリマーは十分な導電性を有するようになる。

このような高い導電率をもたせるようにするた

めには、上記フマル酸エステルの如く、主鎖の炭素原子全てにフタロシアニン誘導体の置換基を有するモノマーを重合させるようにすればよい。このようなモノマーとしては、具体的には、下記一般式で表されるモノマーがある。勿論、これらに限らない。



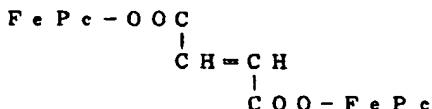
( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $X$ ,  $Y$ は原子または原子団を表し、勿論、 $R_1$ と $R_2$ が同一である場合、 $X$ と $Y$ が同一である場合もある)。

この発明のポリマーが有するフタロシアニン基は、鉄フタロシアニン以外に銅フタロシアニン基、鉛フタロシアニン基、シリコンフタロシアニン基等他の金属フタロシアニン基等であってもよい。勿論、これらに限らない。

#### 作用

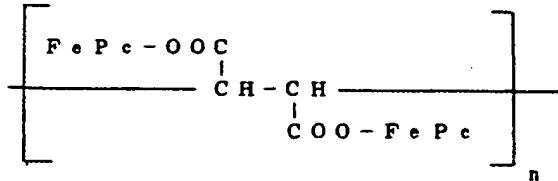
請求項1記載のフタロシアニンポリマーでは、

として、下記式で表される鉄フタロシアニン基を含むフマル酸エステル30gを、



( $FePc$ は鉄フタロシアニン基を表す)

バイレックスガラス製重合管に入れ、これにアソビスイソブチロニトリルを0.5重量%加えてから、十分に脱気した後で重合管を密封し重合反応(60°Cの湯浴中で24時間)を行った。重合終了後、重合管内容物を取り出した後、メタノールで洗净し、シンジオタクティックな配置構造の鉄フタロシアニン誘導体の置換基を側鎖に有するポリマーを12.5g得た。このポリマーは下記式で表される。



ポリマー内のフタロシアニン誘導体の置換基の配位状態が十分に制御され規則正しく配列しているため、諸機能が十分に發揮され、また、性能バランスも少なく実用性が高い。

請求項2、3記載の製造方法によれば、フタロシアニン誘導体の置換基を有する単位構造が規則正しく配位され、その際、立体構造的にバルキーナフタロシアニン誘導体の置換基があるものは安定なシンジオタクティック配置を取り易く、したがって、容易に請求項1記載のフタロシアニンポリマーを得ることができる。

請求項3記載の製造方法により得られたポリマーでは、フタロシアニン間の間隔が主鎖の炭素原子2個分程度と非常に狭いため、フタロシアニン環のπ軌道の重なりが増大し、導電率が高い。

#### 実施例

続いて、この発明の実施例を説明する。

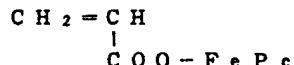
##### -実施例1-

フタロシアニン誘導体の置換基を有するとともに重合性の炭素-炭素不飽和結合を有するモノマ

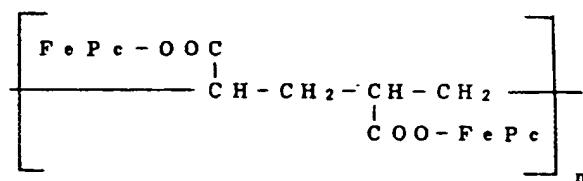
実施例1のフタロシアニンポリマーについて、その導電率を測定したところ、 $2 \times 10^{-6} S/cm$ であった。これは、鉄フタロシアニン基が規則正しく配列し、しかも、その間隔が3 Å程度であるためにπ軌道の重なりが増大して伝導バンドの幅が広がったためと考えられる。

##### -実施例2-

フマル酸エステルを下記式で表されるビニル化合物に変えた以外は、実施例1と同様にしてフタロシアニンポリマー14.5gを得た。



得られたポリマーは、下記式で表されシンジオタクティックな配置構造の鉄フタロシアニン誘導体の置換基を側鎖に有する。



実施例2のフタロシアニンポリマーにおいても、鉄フタロシアニン基が規則的に配列している。ただ、その導電率を測定したところ、 $2 \times 10^{-9}$  S/cmと余り高くはなかった。これは、実施例1のフタロシアニンポリマーに比べ鉄フタロシアニン間の間隔が大きく、\*軌道の重なりが小さくなつた結果であると考えられる。

#### 発明の効果

以上に述べたように、請求項1のフタロシアニンポリマーは、十分な機能性を有するとともに性能バラツキが少なく、極めて実用性が高い。

さらに、請求項2または3の製造方法によれば、上記有用なフタロシアニンポリマーが容易に得られる。

請求項3記載の製造方法で得られたフタロシアニンポリマーは、加えて、導電率が十分に高い。

代理人の氏名 弁理士 篠 野 重 幸 ほか1名

#### 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
H 01 B 1/12	Z	7244-5G

⑦発明者 浅川 史郎 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内